

令和 3 年 5 月 28 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03873

研究課題名(和文)フレキシブル透明導電膜の低視認性高品位レーザ加工

研究課題名(英文)High quality laser processing with low visibility for flexible film with transparent conductive layer

研究代表者

岡本 康寛 (Yasuhiro, Okamoto)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：40304331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：情報化社会において重要なインターフェースのフレキシブル化に貢献できる銀ナノワイヤ透明導電膜に対する近赤外パルスレーザによる高品位除去加工を目指して、レーザ光照射条件と除去形態を評価するとともに、除去痕が視認性に及ぼす影響を議論した。良好な絶縁性を確保できる照射条件においては、パルス幅が短い方が熱的な影響は少なくなるものの、オーバーコート層で直径100nm程度の銀ナノワイヤの除去痕が顕在化し、視覚的に認識されやすくなる。特にピコ秒以下では偏光特性の影響を受けて除去痕の存在が顕著になることから、低視認性の除去加工を実現するためにはナノ秒オーダーのパルス幅が適していることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

情報化社会でインターフェースのフレキシブル化は重要であり、それを実現するためにはパルスレーザ光を用いた銀ナノワイヤ透明導電膜への回路形成(絶縁領域形成)プロセスが求められることから、銀ナノワイヤの除去プロセス特性と除去領域の視認性を検討した。その結果、銀ナノワイヤのレーザプロセス領域の視認性は、可視光波長より小さな粒子が作用するレイリー散乱とオーバーコート層の熱的変化が相互に影響することから、フェムト秒やピコ秒よりもナノ秒オーダーのパルスレーザを用いる方がレイリー散乱に起因する銀ナノワイヤの除去痕とオーバーコート層の変色の両方を低減できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In order to contribute the improvement of flexible interface used as important tools in the society to utilize information and communication technologies, high-quality removal method of silver nanowire transparent conductive film was investigated in the processing and visible characteristics by pulsed lasers of near-infrared wavelength. Under the irradiation conditions to achieve the sufficient insulation state by the removal of silver nanowires, shorter pulse duration can perform low thermal influence with color change, but the visibility of processing areas became more remarkable on the overcoat layer by the removal parts of silver nanowires. Thus, it was clarified that a nanosecond pulsed laser is more useful in order to perform the removal processing of silver nanowire transparent conductive film with low visibility, because gentle removal of silver nanowires is effective to keep small removal marks.

研究分野：特殊加工学

キーワード：銀ナノワイヤ透明導電膜 近赤外光 パルスレーザ 除去加工 視認性 偏光 電磁場解析 フレキシブル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

少子高齢化が進む我が国においては、IoT、第四次産業革命や Society5.0 で提唱されるデジタル技術を活用し、効率的な産業や社会システムを構築していく必要性に迫られている。これらの取り組みが広がるにつれてビッグデータや人工知能 (AI: Artificial Intelligence) の利用も進みつつあるが、それらを効果的に活用するためには適切な考え方の指令やユーザからの情報入力が必要不可欠であり、インターフェースの重要性はますます増大している。したがって情報表示のディスプレイと情報入力のセンサの両機能を有するタッチパネルに対する要望は高まっており、形状に縛られず、多様な製品に適応するためにそのフレキシブル化も求められている。タッチパネルの多くは抵抗膜方式と静電容量式を採用しており、ディスプレイの視認エリア上に電気回路を形成することから透明導電膜が使用されている。また、低炭素化社会を実現するために普及が進みつつある太陽光発電においてもフレキシブル化への要望は多く、同様に透明導電膜が活用されている。

しかし、この透明導電膜として従来多用されてきた ITO (酸化インジウムスズ) に代表される透明導電性酸化物は脆性材料であることから、曲げに対しては弱い。また、インジウムは希少金属であることから継続的供給には懸念がある¹⁾。そこで、フレキシブル化に対応するために直径が可視光以下で導電性と柔軟性に優れた直径 100nm 程度の銀ナノワイヤを用いた透明導電膜の利用が期待されている²⁾。銀ナノワイヤ透明導電膜は、銀ナノワイヤ同士が接触することで導電性を有しながら、可視光領域において高い透過性を持ち合わせている。また、図1に示すように基板に PET (Polyethylene terephthalate) を用いることから柔軟性および延性に優れている (ハードコート層は PET の傷抑制目的)。さらに、銀ナノワイヤをアクリル系樹脂のオーバーコート層内に成膜していることから、電気的安定性にも優れている。この透明導電樹脂膜内部における銀ナノワイヤを選択的に除去することで絶縁領域を設けて回路形成を行うが、この時、基板への損傷を抑えつつ、除去痕が目立たない低視認性が求められており、パルスレーザーを用いた手法が有用と考えられる。しかし、材料の変色等にもなる視認性の低下が問題となっている。また、可視光において透過性を有する銀ナノワイヤ透明導電膜であっても、可視光から近赤外のレーザー光による材料除去が可能であり、このメカニズムを明らかにすることができれば、本プロセスの高機能化とこの分野における技術的優位性の確立に貢献できると考えられる。

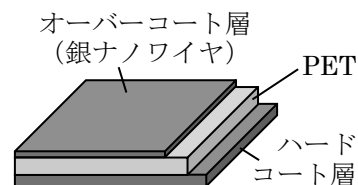


図1 銀ナノワイヤ導電膜の構造模式図

2. 研究の目的

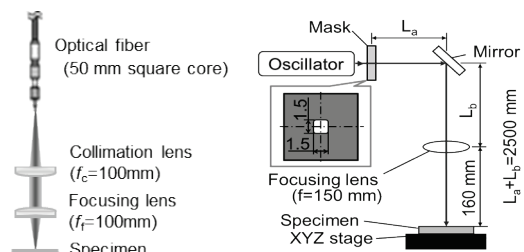
本研究ではパルスレーザー光を用いた銀ナノワイヤ透明導電膜への回路形成 (絶縁領域形成) プロセスにおいて、「除去プロセスの解明」と「低視認性除去プロセスの確立」を目的としている。一般に可視光領域において透過性を有する銀ナノワイヤ透明導電膜であるが、レーザー光エネルギーを吸収し、除去プロセスが進行する。しかし、その加工メカニズムは明らかとなっていない点が多い。レーザー光は電磁波の一種であり、電場や磁場の影響を受けるとともに屈折や偏光などの特徴も有することから、ナノスケール材料に特有の現象が影響していると考えられる。したがって、本プロセスを理解することができれば銀ナノワイヤに限らず、ナノスケール材料に対するプロセスとしてレーザー加工が有効な手法になることが期待される。

また本プロセスへの適応が期待できるのはナノ秒からフェムト秒領域の可視から近赤外パルスレーザーと考えられるが、それらの視認性の評価も含めた研究報告はほとんど無い。本除去プロセスにおいては、アクリル系樹脂オーバーコート内から銀ナノワイヤが選択的に除去されたときに形成される除去痕が可視光の波長に近いことから、レイリー散乱やミー散乱の影響により、回路形成部の視認性が変化することが考えられる。また、材料除去時には、材料の一部はプラズマ化することから、樹脂部への熱的影響が生ずるものと考えられ、材料の変色も視認性に影響することが懸念される。したがって、パルス幅の影響を含めた体系的な議論ができれば、先の除去プロセスの解明と合わせることで、低視認性除去プロセスの確立へつながることが期待でき、この分野における高精度加工へ大きく貢献できると考えられる。

3. 研究の方法

(1) レーザ光照射方法

レーザー発振器としてナノ秒パルスファイバレーザ、および直線偏光を有するピコ秒パルスレーザを使用し、パルス幅を 8 ps、50 ns、500 ns とした。図2に本実験で使用した機器構成を示す。ナノ秒パルスファイバレーザの中心波長は 1060 nm であり、パルス繰り返し数を 50 kHz、フルエンスを 3.2 J/cm² とした。光ファイバから出射したレーザー光を焦点距離 $f_c = ff = 100$ mm のレンズを使用して 50 μm 角の均一



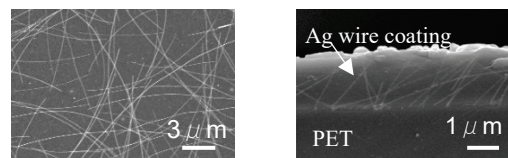
(a) ナノ秒パルスレーザ (b) ピコ秒パルスレーザ

図2 光学系の模式図

な強度分布へと集光した。ピコ秒パルスレーザーの中心波長は 790 nm であり、パルス繰り返し数を 1 kHz、パルス幅 8 ps、フルエンス 0.751 J/cm²とした。そして 1.5 mm 角のマスクと焦点距離 $f=100$ mm の集光レンズを用いて約 50 μ m 角の均一な強度分布となるビームモードを得た。試料である銀ナノワイヤ透明導電膜は吸着装置を用いて固定し、XYZ ステージを用いて送り速度をパルス幅 50 ns、500 ns では 2.5 m/s、パルス幅 8 ps では 50 mm/s とすることで、照射スポットの重なりが生じないように走査した。

(2) 銀ナノワイヤ透明導電膜の概要

本研究で使用した銀ナノワイヤ透明導電膜は、PET 基板上に銀ナノワイヤを含んだ厚さおよそ 2 μ m のアクリル系樹脂が成膜されており、PET 基板を含む試料全体の厚さは約 110 μ m である。試料表面および断面の SEM 画像を図 3 に示す。銀ナノワイヤは直径約 80 nm、長さ約 15 μ m であり、オーバーコート層全域に存在している。これらの銀ナノワイヤ同士が接触することにより導電性を有するため、銀ナノワイヤを選択的に除去することで、絶縁領域を設け回路形成を行う。なお、レーザー光はオーバーコート層側から照射した。なお、1060nm における本試料の光吸収率は約 1.5% である。



(a) 表面 (b) 断面
図 3 銀ナノワイヤ導電膜の様相

(3) 絶縁性評価

レーザー加工を施した試料の絶縁性を評価するために、加工痕の電気抵抗値を絶縁抵抗計 (HG561H、三和電気計器株式会社製) により測定した。本実験ではタッチパネルとして用いることを想定し、測定電圧 25V において絶縁測定を行い、測定限界である 21M Ω が計測されたとき絶縁状態であると判別した³⁾。

(4) 低視認性評価方法

透明導電膜として利用する場合、レーザー加工部の視認状態は未加工部と同程度で、加工部が未加工部と識別されにくい良好な低視認性を維持することが望ましい。そこで本実験では低視認性評価として、色差と拡散反射光に着目した。色差は加工部と未加工部の色の違いを、拡散反射光は試料で反射する光の散乱度合いの違いを評価している。

① 色差測定

図 4 に色差計を使用した測定方法について模式的に示す。各評価色を有する色調評価基準用紙の上に、幅 10 mm の領域が除去された試料を配置した。この除去部を中心に幅 8 mm、横 20 mm の開口部を有するマスクを最上部に重ねて置いた。そして、このマスクを加工部の中心に色差計 (直径約 10 mm) を計測) を設置して銀ナノワイヤ除去後の色調を評価色ごとに計測した。色差を評価するためには色度と明度の色調因子が必要であることから、同様に除去部を有しない銀ナノワイヤ透明導電膜を評価基準用紙とマスク間に設置した時の色調を測定した。 $L^*a^*b^*$ 表色系を用いて加工部と未加工部の明度差 ΔL^* 、色度差 Δa^* 及び Δb^* から式[1]を用いて色差 ΔE を算出した

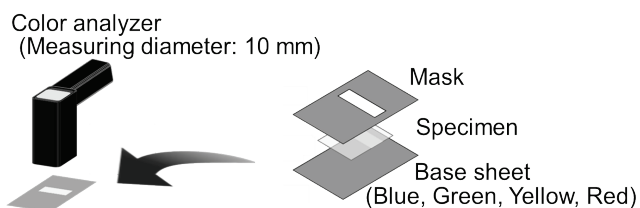


図 4 色差測定方法の模式図

$$\Delta E = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2} \quad [1]$$

② 拡散反射光評価

図 5 に拡散反射光の評価方法を模式的に示す。オーバーコート層側からハロゲン白色光を照明光として試料に対して 45° の角度で照射し、試料に対して垂直の位置にカメラを設置した。次に、幅 10 mm の除去部を有する試料を 20 mm 角の開口部を持つプレートの手前に配置した。さらに背景を統一するため、試料を中心としてカメラの対向する位置に黒色の用紙を設置した。そして試料で反射、散乱する拡散反射光をカメラにより撮影し、拡散反射する光の度合いを評価した。

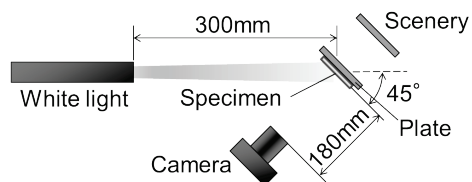


図 5 拡散反射光評価方法の模式図

4. 研究成果

(1) 色差測定の結果および考察

図 6 はパルス幅 8 ps、50 ns、500 ns で加工を行った試料に対して色差を測定した結果であり、縦軸に色差の値を、横軸に各色調評価基準用紙の色を示す。いずれの色調評価基準用紙にお

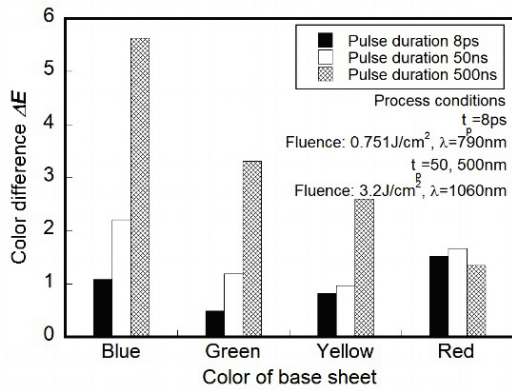


図6 各パルス幅における色差

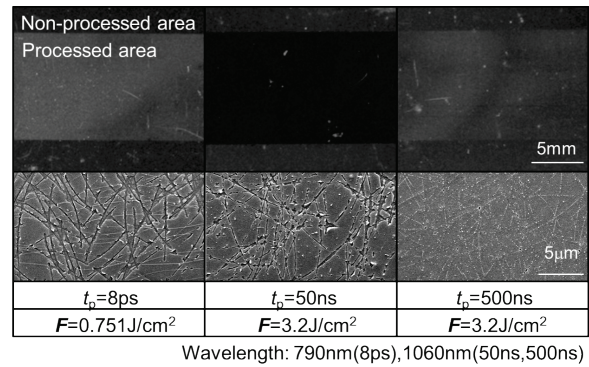
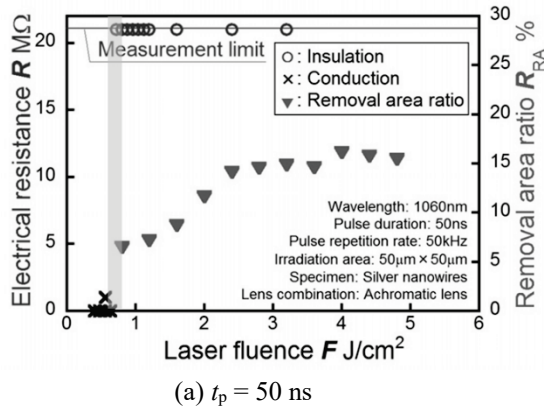
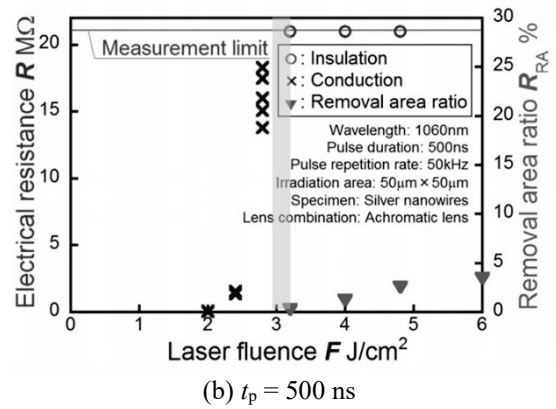


図7 各パルス幅におけるレーザー光照射部の様相



(a) $t_p = 50$ ns



(b) $t_p = 500$ ns

図8 ナノ秒パルスレーザーによる絶縁特性及び除去面積比率

いても、パルス幅が短いほど、色差が減少する傾向にある。これは、銀ナノワイヤより伝わる熱伝導の時間の長さが影響しており、パルス幅が長い程オーバーコート層へ熱的影響を与えている時間も長くなることに起因する。すなわち、熱的影響がオーバーコート層を変質させ、未加工部との色差が大きくなり、パルス幅が短いほどオーバーコート層の変質が抑えられ色差が小さくなったと考えられる。

(2) 視認性と絶縁特性

図7に拡散反射光のカメラ観察画像と試料表面のSEM画像を示す。銀ナノワイヤはナノスケールの構造体であることからレイリー散乱を生じ、未除去部の試料表面ではわずかに光が散乱している状態である。パルス幅8psのカメラ観察画像において、未除去部よりも白色光が強く散乱している様子が確認できる。SEM画像から一方向の銀ナノワイヤが優先的に除去され、除去により生じた痕跡の面積も大きいことがわかる。このことから、銀ナノワイヤ残存に起因するレイリー散乱とマイクロオーダーの除去痕に起因するミー散乱の影響により、強い拡散光が観察されたと考えられる。これに対してパルス幅500nsにおいては、銀ナノワイヤが残存しているが除去痕が小さいことからレイリー散乱に起因した拡散光が生じていることが考えられ、8psの場合より拡散光が弱い。一方、両者の間に位置する50nsでは除去部の拡散光の程度は低くなっている。これは銀ナノワイヤが除去されているものの、その除去痕は8psの場合と比較して狭くなっているためと考えられる。この時、フルエンスを適切に設定することで絶縁状態を維持できる程度に銀ナノワイヤをある程度残存させる条件を見出すことができれば、500nsのように適度な拡散反射光の状態が得られるものと考えられる。

そこで、次に散乱光が比較的弱いナノ秒パルスレーザーにおいてフルエンスを変化させてレーザー光照射を行ったことによって得られる試料表面の加工痕の面積割合を、除去面積比率として測定を行った。パルス幅50ns、500nsにおける絶縁特性及び除去面積比率とフルエンスの関係を図8に示す。フルエンスの上昇にともない試料表面における除去面積比率も増加したが、フルエンスの影響よりもパルス幅の影響が大きいことから、長いパルス幅の方が除去面積比率は小さく、短いパルス幅では除去面積比率が大きかった。これは、同一のフルエンスであってもパルス幅が長いとピーク出力が小さいことから銀ナノワイヤの温度上昇は緩やかとなり、銀ナノワイヤが接している部分あるいは表面に近い部分から徐々に除去されることから除去面積は小さくなったと考えられる。一方、パルス幅が短い場合はピーク出力が大きいことから温度上昇が急峻となり、銀ナノワイヤが一様に蒸散するような状態で線状に除去され、除去面積比率が大きくなったと考えられる。よって、パルス幅の長い方が絶縁に必要とするフルエンスは大きい、除去面積比率はパルス幅の短い方が大きく、除去面積比率および絶縁特性とフルエンスの関係は互いに相反する特性であった。前述したように、パルス幅が長くなるほど色差が大きくなり、変

色によって低視認性が損なわれることを考えると、50 ns 程度のパルス幅を用いることで低い色差と良好な拡散反射光の状態を両立できる低視認性プロセスが期待できる。

(3) 偏光特性が除去形態に及ぼす影響

ところで図 7 の 8 ps のパルス幅での除去形態をみると、ある方向の銀ナノワイヤのみが選択的に除去、もしくは残存していることがわかる。レーザ光の偏光面をふまえてこの結果を評価したところ、偏光面に対して平行な銀ナノワイヤが優先的に除去されることが明かとなった。これは、偏光面に平行な銀ナノワイヤのエネルギーを吸収する割合が垂直のものに比べて大きいためであると考えられる。この現象のメカニズムを明らかにするために、レーザ光照射された銀ナノワイヤ表面における電磁場強度分布についてマクスウェルの波動方程式を用いた有限要素解析を行った。なお、得られる結果をより顕在化するためにパルス幅 200 fs、フルエンス 0.8 J/cm² でレーザ光が照射されたと仮定している。

図 9 に示すようなアクリル樹脂の内部に直径 80 nm、長さ 1 μm の円柱の銀ナノワイヤが交差している解析モデルを用いた。原点はモデル全体の中心、x 軸は上部に位置する銀ナノワイヤ軸方向に、y 軸は下部に位置する銀ナノワイヤの軸方向としている。そして、偏光面 E_p を x 軸に対して垂直と平行と設定した。図 9 において一番上の行が y 軸正方向から、真ん中の行が x 軸正方向から、一番下の行が第一象限から銀ナノワイヤを観察した図となっている。中央の列は x 軸に対して平行な偏光の場合、そして一番右が x 軸に対して垂直な偏光の場合である。電磁場強度分布の解析結果から、どちらの偏光面の場合においても、偏光面に平行な銀ナノワイヤにおける電場が強められていることが確認できる。図 7 の加工結果からも、偏光面に平行な銀ナノワイヤのエネルギーを吸収する割合が垂直のものに比べて大きく、さらに銀ナノワイヤの軸方向においてもレーザ光エネルギーを吸収する割合に空間的な差の存在が示唆されており、この電磁場解析の結果とよく対応している。したがって、ピコ秒やフェムト秒といった超短パルスレーザを用いる場合、直線偏光のレーザ光を用いると除去される銀ナノワイヤの配向性を制御できることが明らかとなり、抵抗率等の微小な調整や視認性の管理に繋がっていくことが期待できる。

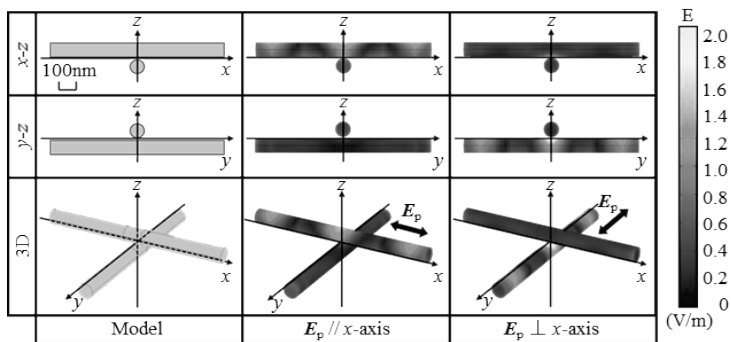


図 9 電場強度分布の検討

(4) まとめ

各種パルス幅のレーザ光を用いて銀ナノワイヤ透明導電膜に除去加工を施した際の、銀ナノワイヤ除去部と未除去部の加工形態と低視認性の検討、および評価を行い、以下のようなまとめを得た。

- ① 絶縁状態を確保するために必要とするフルエンスは、長いパルス幅の方が大きい。
- ② 導電状態から絶縁状態へ遷移する領域のフルエンスにおいては、長いパルス幅にて除去面積比率が小さい。
- ③ 除去部の視覚識別に影響を及ぼす色差と光散乱はパルス幅の長短によって逆の傾向を示すことから、除去部の低視認性には適切なパルス幅の選択が求められる。
- ④ パルス幅 8 ps では、色差が低く良好である一方で、大きな除去痕に起因した散乱による拡散反射光が未除去部より大きい。
- ⑤ パルス幅が長い場合、熱的影響を与える時間が長くなり色差が増大する。一方、拡散反射光に関しては銀ナノワイヤの残存に起因する散乱が生じる。
- ⑥ パルス幅 50 ns において色差は比較的小さく、銀ナノワイヤをある程度残存させることが出来れば、良好な低視認性を得る可能性がある。
- ⑦ 超短パルスレーザを用いた場合、直線偏光においては偏光面に平行な銀ナノワイヤが優先的に除去され、残存する銀ナノワイヤの配向方向を制御できる。

<引用文献>

- 1) 高木悟：透明導電膜の現状と今後の課題，真空，Vol. 50，No. 2，(2007)，pp. 105-110.
- 2) 水川健他：銀ナノワイヤ透明導電膜のレーザ絶縁処理に関する研究(第二報)，精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集，(2011)，pp. 601-602.
- 3) 日本工業標準調査会：JIS C 1302，2002.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takahiro Shimose, Yasuhiro Okamoto, Masafumi Oshita, Norio Nishi, Togo Shinonaga, Akira Okada	4. 巻 12(5)
2. 論文標題 Effects of Polarization Direction on Removal Characteristics of Silver Nanowire Transparent Conductive Film by Ultrashort Pulsed Laser	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing	6. 最初と最後の頁 No.18-00194
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1299/jamdsm.2018jamdsm0100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yasuhiro Okamoto
2. 発表標題 Effects of Polarization on Removal Characteristics of Silver Nanowires in Transparent Conductive Film by fs Pulsed Laser
3. 学会等名 19th International Symposium on Laser Precision Microfabrication（国際学会）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究 分 担 者	篠永 東吾 (Shinonaga Togo) (60748507)	岡山大学・自然科学研究科・助教 (15301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------